

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-172924

(43)Date of publication of application : 04.07.1990

(51)Int.Cl.

C07C 11/02
 C07C 1/24
 C07C 29/17
 C07C 29/36
 // B01J 31/24
 C07B 61/00

(21)Application number : 63-327281

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1988

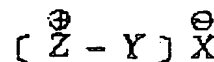
(72)Inventor : MAEDA TOSHIHIKO
 TOKITO YASUO
 YOSHIMURA NORIYUKI

(54) PRODUCTION OF OCTANE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain 1-octene in good selectivity by reacting butadiene with water in the presence of a Pd compound and phosphonium salt to give octa-2,7-diene-1-ol and hydrogenating octa-2,7-diene-1-ol to afford n-octanol and then dehydrating n-octanol.

CONSTITUTION: Butadiene is reacted with water in the presence of a Pd compound (e.g. Pd acetylacetonato) and phosphonium salt expressed by the formula (X is OH, O-CO-OH or O-CO-R; R is hydrocarbon group; Y is allyl; Z is tri-substituted phosphonic group) at 60-80° C to give octa-2,7-diene-1-ol, which is then hydrogenated in the presence of a hydrogenation catalyst to afford n-octanol or further n-octanol is dehydrated in the presence of an inorganic acid, etc., to provide 1-octene. In the reaction of the above-mentioned butadiene with water, induction period is not followed and toxicity of catalyst is not also brought out. 1-Octene is useful as a modifier for polyethylene.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-172924

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)7月4日
 C 07 C 11/02 7537-4H
 1/24 7537-4H
 29/17
 29/36 8827-4H
 // B 01 J 31/24 8017-4G
 C 07 B 61/00 3 0 0 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑭ 発明の名称 オクタン誘導体の製造法

⑯ 特 願 昭63-327281

⑰ 出 願 昭63(1988)12月24日

⑱ 発 明 者 前 田 敏 彦 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 ⑱ 発 明 者 時 任 康 雄 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 ⑱ 発 明 者 吉 村 典 昭 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

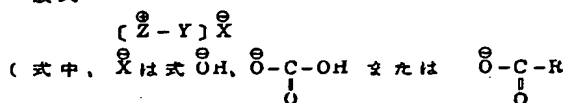
明 細 書

1. 発明の名称

オクタン誘導体の製造法

2. 特許請求の範囲

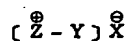
1. ブタジエンと水をパラジウム化合物および一炭素



で示される陰イオンを表わし、ここでRは炭化水素基を表わし、Yは置換基を有していてもよいアリル基を表わし、 Z は三置換ホスホニオ基を表わす。)

で示されるホスホニウム塩の存在下で反応させ、得られたオクタ-2,7-ジエン-1-オールを水素化することを特徴とするn-オクタノールの製造法。

2. ブタジエンと水をパラジウム化合物および一炭素



(式中、 X 、Yおよび Z は請求項1における定義のとおりである。)

で示されるホスホニウム塩の存在下で反応させ、得られたオクタ-2,7-ジエン-1-オールを水素化することによりn-オクタノールを得、次いで該n-オクタノールを脱水することを特徴とする1-オクテンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はn-オクタノールおよび1-オクテンから得られるオクタン誘導体の製造法に関する。

本発明の製造法によつて提供される1-オクテンはポリエチレンの改質剤として有用であり、またn-オクタノールは該1-オクテンを製造するための合成中間体として有用である。

〔従来の技術〕

特公昭48-43327号公報、特公昭50-10565号公報、特開昭57-134427号公報などには、ブタジエンと水をパラジウム塩の存在下に反応させ、得られたオクタ-2,7-ジエン-1-オール

ルを水素化することによるn-オクタノールの製造法が記載されている。上記のごときブタジエンと水との反応では三置換ホスフィンおよび三置換ホスファイトのような第三級リン化合物を配位子として使用することが、反応速度および反応の選択性に影響を与えるのみならず、パラジウム触媒を安定化させるうえで重要であるとされている。このため、ブタジエンと水との反応においては触媒として三置換ホスフィンなどの配位子を含む低原子価のパラジウム錯体があるが、または三置換ホスフィンなどの配位子の存在下にパラジウム(II)化合物を還元することによつて調製された化学種が使用されている。

また、ブレテン・デ・ラ・ソシエテ・キミクエ・デ・フランス(Bulletin de la Societe Chimique de France)第1670~1674頁(1963年)などには、n-オクタノールを脱水反応に付することによる1-オクテンの製造法が記載されている。
〔発明が解決しようとする課題〕

上記の三置換ホスフィンなどの第三級リン化合物

パラジウムの存在下において酸化され易く〔アンゲバンテ・ヘミー・インターナショナル・エディション・イン・イングリッシュ(Angewandte Chemie International Edition in English)第6巻第92~93頁(1967年)参照〕、この三置換ホスフィンをブタジエンと水の反応に長期に亘つて循環使用すると、その酸化生成物であるホスフィンオキシドが蓄積されるが、このホスフィンオキシドは触媒毒として作用し、ブタジエンと求核試剤とのテロメリゼーション反応に悪影響を及ぼす(特開昭51-4103号公報参照)。しかも、かかるホスフィンオキシドを三置換ホスフィンと分離し反応系から除去することは困難である。

(8) 本発明者らの検討によれば、パラジウムに対して過剰量の三置換ホスフィンを使用してブタジエンと水の反応を行なう場合には、たとえ、パラジウム化合物と三置換ホスフィンとを用いて調製される触媒活性種とされている低原子価パラジウム錯体を反応に使用する場合であつても反応に長い誘導期間を伴うことが判明した。特に長期に亘

物をパラジウム触媒における配位子として使用して行なうブタジエンと水の反応においては次のような問題点がある。

(1) パラジウム触媒の安定性は三置換ホスフィンなどの配位子の濃度が高い程またはパラジウムに対する配位子のモル比が大きくなる程高いが、逆に反応速度は配位子濃度が高くなるに従つて極端に低下し〔ケミカル・コミュニケーションズ(Chemical Communications)第330頁(1971年)など参照〕、またオクタ-2,7-ジエン-1-オールへの選択率はパラジウムに対する配位子のモル比が大きくなるに従つて低下する〔ケミカル・コミュニケーションズ(Chemical Communications)第330頁(1971年)、特公昭50-10565号公報など参照〕。従つて、このような相反する傾向を有する性質についての要求、すなわちパラジウム触媒の安定化と高い反応速度およびオクタ-2,7-ジエン-1-オールへの高い選択率とを両立させることは困難である。

(2) 配位子として使用される三置換ホスフィンは

つて選別的にブタジエンと水の反応を実施する場合においては、追加したパラジウム触媒がすぐには十分な活性を発揮できないため、必要量以上の触媒を追加する事態を招く。

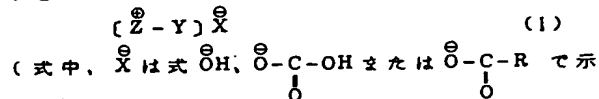
パラジウムは高価な貴金属であるため、これを工業上、触媒として利用する場合には、パラジウム単位量当りの生産性を高め、かつ触媒活性を長期に亘つて維持することが要求される。この観点において、上記(1)~(3)の問題点を解決することがn-オクタノールおよび1-オクテンの合成中間体として有用なオクタ-2,7-ジエン-1-オールを工業的に有利に製造するうえで極めて重要である。しかしながら、未だかかる問題点は解決されておらず、このためn-オクタノールおよびそれから商便に誘導される1-オクテンの工業的に有利な製造法は確立されていないのが現状である。

しかして、本発明の目的の1つは、誘導期を伴うことがなく、かつホスフィンオキシドのような触媒毒を生ぜしめることがない反応方法によつて高い反応速度でかつ高い選択率で得られるオクタ

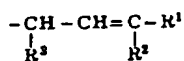
-2,7-ジエン-1-オールを合成中間体として經由することによるn-オクタノールの工業的に有利な製造法を提供することにある。本発明の他の目的は、このようにして得られたn-オクタノールを合成中間体として經由することによる1-オクテンの工業的に有利な製造法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、上記の目的は、ブタジエンと水をパラジウム化合物および一般式



る陰イオンが特に好ましい。Yが表わす置換基を有していてもよいアリル基としては一般式



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1~12の炭化水素基を表わし、 R^3 は水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1~5の炭化水素基を表わす。)で示される基などが挙げられる。ここで、 R^1 および R^2 がそれぞれ表わす炭素数1~12の炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-オクチルなどのアルキル基、2-プロペニル、3-ブテニル、4-ペンテニルなどのアルケニル基などの脂肪族炭化水素基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基などの脂環式炭化水素基；およびフェニル、トリルなどのアリール基、ベンジルなどのアラキル基などの芳香族炭化水素基を例示することができる。また R^3 が表わす炭素数1~5の炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピルなどのアルキ

ル基；アリル、4-ペンテニルなどのアルケニル基などの脂肪族炭化水素基などを例示することができる。これらの R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ表わす炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ジメチルアミノ基などのジ(低級アルキル)アミノ基；シアノ基；式 $-\text{SO}_3\text{M}$ または $-\text{COOM}$ (Mはリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属原子を表わす)で示される基などの本発明に従うブタジエンと水の反応に悪影響を及ぼさない基が挙げられる。ブタジエンと水との反応における反応成績などの観点から、Yとしてはアリル基、オクタ-2,7-ジエニル基、1-ビニル-5-ヘキセニル基などが好ましい。またZが表わす三置換ホスホニオ基としては、一般式



(式中、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~8の炭化水素基を表わす。)

造法によつて得られたn-オクタノールを脱水することを特徴とする1-オクテンの製造法を提供することによつて達成される。

本発明で使用するホスホニウム塩を示す一般式(1)中の X^{\ominus} 、YおよびZを以下に詳しく説明する。 X^{\ominus} は式 OH^{\ominus} で示される陰イオン、式 $\text{O}^{\ominus}-\text{C}-\text{OH}$ で示される陰イオン(重炭酸イオン)または式 $\text{O}^{\ominus}-\text{C}-\text{R}$ で示される陰イオンを表わすが、ここでRとしてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基；アリル基などの炭素数3~6のアルケニル基；フェニル基のごとき炭素数1~6の炭化水素基が好ましい。なお、Rが表わす炭化水素基は、本発明に従うブタジエンと水の反応に悪影響を及ぼさない限り、炭化水素基以外の置換基で置換されていてもよい。ブタジエンと水との反応における反応成績などの観点から、 X^{\ominus} としては式 $\text{O}^{\ominus}-\text{C}-\text{OH}$ で示され

で示される基などが挙げられる。ここで、 R^4 、 R^5 および R^6 がそれぞれ表わす炭素数 1～8 の炭化水素基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-オクチルなどのアルキル基などの脂肪族炭化水素基；シクロヘキシル、メチルシクロヘキシルなどのシクロアルキル基などの脂環式炭化水素基；およびフェニル、トリルなどのアリール基、ベンジルなどのアラール基などの芳香族炭化水素基を例示することができる。これらの R^4 、 R^5 および R^6 がそれぞれ表わす炭化水素基が有しているもよい置換基としては、例えば、ジメチルアミノ基などのジ（低級アルキル）アミノ基；シアノ基；式 $-SO_3M$ または $-COOM$ （ M はリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属原子を表わす）

で示される基などの本発明に従うブタジエンと水の反応に悪影響を及ぼさない基が挙げられる。ブタジエンと水の反応における反応成敗などの観点から、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち少なくとも 1 つはそ

般式



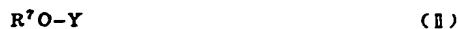
（式中、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ前記定域のとおりである。）

で示される三置換ホスフィンなどが挙げられ、その具体例としてトリイソプロピルホスフィン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、トリ-*i*-ブチルホスフィン、トリ-*n*-オクチルホスフィンなどの脂肪族ホスフィン；トリシクロヘキシルホスフィンなどの脂環式ホスフィン；およびトリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、ジフェニルイソプロピルホスフィン、 $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2SO_3Na$ 、 $(C_6H_5)_2PCH_2CH(CH_3)COONa$ 、 $(C_6H_5)_2P-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3Li$ 、 $P(\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3Li)_3$ 、 $(C_6H_5)_2P-\text{C}_6\text{H}_4-COONa$ 、 $P(\text{C}_6\text{H}_4-COONa)_3$ 、 $P(\text{C}_6\text{H}_4-CH_2N(CH_3)_2)_3$ 、 $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2N(CH_3)_2$ 、 $(C_6H_5)_2PCH_2COONa$ を

れぞれフェニル基、トリル基などの置換されていないアリール基；または式 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3Li$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-COONa$

もしくは $-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2N(CH_3)_2$ で示される基などの式 $-SO_3M$ もしくは $-COOM$ （ M は前記定域のとおりである）で示される基、ジ（低級アルキル）アミノ基などで置換されているアリール基であることが望ましい。

一般式 (I) で示されるホスホニウム塩はパラジウム化合物の存在下、炭酸イオンおよび／または重炭酸イオンを含有する水の存在下または不存在下において三置換ホスフィンを経た三置換ホスフィンに対して等モル以上の一炭酸



（式中、 R^7 は水素原子または式 $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ で示される

アシル基を表わし、ここで R は前記定域のとおりであり、 Y は前記定域のとおりである。）

で示されるアリル型化合物と反応させることによって製造される。三置換ホスフィンとしては、一

どの芳香族ホスフィンが挙げられる。また、一般式 (II) で示されるアリル型化合物としては、アリルアルコール、2-メチル-2-プロペン-1-オール、2-ブテン-1-オール、2,5-ヘキサジエン-1-オール、2,7-オクタジエン-1-オール、1,4-ペンタジエン-3-オール、1,7-オクタジエン-3-オール、2-オクテン-1-オールなどのアリル型アルコールおよび酢酸アリル、酢酸 2-メチル-2-プロペニル、酢酸 2,5-ヘキサジエニル、酢酸 2,7-オクタジエニル、酢酸 1-ビニル-5-ヘキセニル、プロピオン酸 1-ビニル-2-プロペニル、プロピオン酸 2-オクテニルなどのアリル型アルコールの一炭酸



（式中、 R^8 は式 $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ で示されるアシル基を表わ

し、ここで R は前記定域のとおりである。）

で示されるカルボン酸とのエステルが挙げられる。一般式 (I) で示されるホスホニウム塩を製造する場合における一般式 (II) で示されるアリル型化合

物の使用量は三置換ホスフィンに対して等モル以上である。一般式(Ⅱ)で示されるアリル型化合物の使用量の上限について特に制限はないが、一般式(Ⅰ)で示されるホスホニウム塩を調製したのち過剰の一般式(Ⅱ)で示されるアリル型化合物を除去する操作の容易さを考慮すると、該アリル型化合物を三置換ホスフィンに対して約1~10倍モルの量で使用するのが好ましい。一般式(Ⅰ)で示されるホスホニウム塩を製造する際に反応系に存在させるパラジウム化合物としては、ブタジエンの二酸化水和反応に代表される通常の共役ジエンのテロメリゼーション反応において使用し得るパラジウム化合物を適用することができる。このようなパラジウム化合物の具体例としては、パラジウムアセチルアセトナート、 α -アリルパラジウムアセテート、酢酸パラジウム、炭酸パラジウム、塩化パラジウム、ビスベンゾニトリルパラジウムクロライドなどのパラジウム(Ⅱ)化合物；およびビス(1,5-シクロオクタジエン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム

の水の存在下に反応が行なわれ、これによつて一般式(Ⅰ)において X が式 OH^- または $\text{O}^--\text{C}-\text{OH}$ で示さ

れる陰イオンであるホスホニウム塩が生成する。また、一般式(Ⅱ)で示されるアリル型化合物としてアリル型アルコールの一般式(Ⅲ)で示されるカルボン酸とのエステルを使用する場合には、炭酸イオンおよび/または重炭酸イオンを含有する水の不存在下に反応を行なうことが可能であり、これによつて一般式(Ⅰ)において X が式 $\text{O}^--\text{C}-\text{R}$

(Rは前記定義のとおりである)で示される陰イオンであるホスホニウム塩が生成する。炭酸イオンおよび/または重炭酸イオンは反応系内でこれらを与える二酸化炭素、重炭酸ナトリウムなどの重炭酸塩；または炭酸ナトリウムなどの炭酸塩から誘導するのが実用的であり、これらの中でも二酸化炭素から誘導することが特に好ましい。二酸化炭素を用いる場合、反応系中の炭酸イオン濃度を高める目的で第三級アミンまたは第四級アンモ

などのパラジウム(0)化合物が挙げられる。パラジウム(Ⅱ)化合物を使用する場合には、パラジウム(Ⅱ)をパラジウム(0)に還元するための還元剤を添加することもできる。このような目的に用いられる還元剤としては水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ギ酸、ナトリウムフェノレート、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン、亜粉末、マグネシウムなどを挙げることができる。還元剤の使用量は通常還元に必要な化学量論量ないしはその10倍以内の量が好ましい。パラジウム化合物の使用量は反応混合液1mlあたりパラジウム原子として0.1~10ミリグラム原子、好ましくは0.5~5ミリグラム原子の濃度となるような量で用いるのが望ましい。一般式(Ⅰ)で示されるホスホニウム塩の生成反応は、パラジウム化合物の存在下に炭酸イオンおよび/または重炭酸イオンを含有する水の存在下または不存在下で行なわれる。一般式(Ⅱ)で示されるアリル型化合物としてアリル型アルコールを使用する場合には通常、炭酸イオンおよび/または重炭酸イオンを含有す

ニウムヒドロキシドを添加することもできる。二酸化炭素を使用する場合の二酸化炭素の分圧は通常常圧から50気圧(ゲージ圧)であり、実用上、常圧~10気圧(ゲージ圧)が好ましい。一般式(Ⅰ)で示されるホスホニウム塩の生成反応は、該反応に対して不活性で、かつ三置換ホスフィンおよび一般式(Ⅱ)で示されるアリル型化合物を溶解し得る有機溶媒の存在下に行なつてもよい。このような有機溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、エチレングリコールジメチルエーテル、平均分子量が200~2000のポリエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類； α -ブタノール、イソプロパノールなどの第二級または第三級のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類；アセトアミド、プロピオンアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドな

どのアミド類；ジメチルスルホキサイドなどのスルホキサイド類；スルホラン、メチルスルホランなどのスルホン類；ヘキサメチルホスフォルアミドなどのリン酸アミド類；酢酸メチル、酢酸エチル、安息香酸メチル、エチレンカーボネートなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系炭化水素；ブテン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの環式または非環式の脂肪族炭化水素などが挙げられる。該有機溶媒は通常単独で使用されるが、混合して使用しても何らさしつかえない。一般式(1)で示されるホスホニウム塩の生成反応は、通常10℃～80℃の範囲内の温度で行なわれるが、常温で行なうのが操作上簡便である。反応は通常0.5～2.4時間で完結し、反応終点はリンの核磁気共鳴スペクトル、液体クロマトグラフィー、ヨードメトリー分析法などによつて容易に知ることができる。なお、反応系の雰囲気としては、二酸化炭素および窒素などの反応に対して悪影響を及ぼさないガスを単独でまたは二

種以上の混合物で使用するのが望ましい。このようにして得られる一般式(1)で示されるホスホニウム塩の反応混合物からの分離・精製は例えば次の方法により行なうことができる。反応混合物から必要に応じて水、未反応のアリル型化合物などを減圧下に留去したのち、得られた残渣をメタノール、ジエチルエーテルなどの溶媒で洗浄することによつて一般式(1)で示されるホスホニウム塩の結晶を取得することができる。

本発明に従うブタジエンと水の反応における一般式(1)で示されるホスホニウム塩の使用量は、通常パラジウム化合物中のパラジウム1グラム原子に対して6モル以上の割合となる量であり、好ましくは10～200モルの範囲内の割合となる量であり、より好ましくは30～100モルの範囲内の割合となる量である。かかるブタジエンと水の反応においては、パラジウム化合物として前記一般式(1)で示されるホスホニウム塩の生成反応において使用し得るようなパラジウム(0)化合物またはパラジウム(II)化合物が使用される。バ

ラジウム(II)化合物を使用する場合には、さらに還元剤を添加してブタジエンと水との反応を行なつてもよい。該還元剤としては前述の一般式(1)で示されるホスホニウム塩の生成反応において使用し得るような還元剤が挙げられる。還元剤の使用量は、還元に必要な化学量論量ないしはその1.0倍以内の量が好ましい。パラジウム化合物の使用量は、パラジウム原子換算で通常、ブタジエンと水の反応における反応混合液1ℓ当たり0.1～1.0ミリグラム原子の濃度となるような量であり、好ましくは0.5～5ミリグラム原子の濃度となるような量である。

一般式(1)で示されるホスホニウム塩とパラジウム化合物をブタジエンと水の反応における反応系に添加する方法としては、ホスホニウム塩とパラジウム化合物とを別々に添加してもよく、またホスホニウム塩とパラジウム化合物との混合物を添加してもよい。後者の添加方法の一態様として、一般式(1)で示されるホスホニウム塩の生成反応によつて得られた該ホスホニウム塩とパラジウム

化合物を含有する反応混合物をそのまままたは適宜、濃縮もしくは希釈の操作を施したのちにブタジエンと水の反応に使用する態様が挙げられる。

以下余白

本発明に従うブタジエンと水の反応において、反応系にトリエチルアミンなどの脂肪族第三級アミンの炭酸塩または重炭酸塩を添加することによつて反応速度をさらに向上させることができる。ブタジエンと水の反応は、反応に対して悪影響を及ぼさない有機溶媒の存在下に行なつてもよい。このような有機溶媒としては、一般式(1)で示されるホスホニウム塩の生成反応において反応系に存在させることができるような前述の有機溶媒を挙げることができる。反応は、通常40℃～100℃の範囲内の温度、好ましくは60℃～80℃の範囲内の温度で行なわれる。反応圧力については特に制限されることなく、常圧、加圧または減圧下の圧力条件を適宜選択して採用することができる。また、ブタジエンと水の反応はバッチ法でも連続法でも実施できるが、工業的には連続法で実施するのが好ましい。

このようにしてブタジエンと水を反応させることによつて得られた反応混合物に含まれるオクタ-2,7-ジエン-1-オールと触媒成分とは、即

触媒と分離されたオクタ-2,7-ジエン-1-オールを含有する混合物は、必要に応じてそれから未反応のブタジエンを回収したのち、その主成分の水素化反応に供することができるが、該混合物を蒸留操作に付して得られたオクタ-2,7-ジエン-1-オールの粗製物を水素化反応に供してもよい。

オクタ-2,7-ジエン-1-オールの水素化反応は通常水素および水素化触媒の存在下に行なわれる。

水素化触媒としては、オレフィンの水素化反応に対して触媒能を有することが知られている触媒であれば特に限定されることなく使用しうる。該水素化触媒としては、具体的には、ラネーニッケル触媒、変性ラネーニッケル触媒、担持ニッケル触媒などのニッケル系触媒；担持パラジウム触媒などのパラジウム系触媒；担持ルテニウム触媒などのルテニウム系触媒；ラネーコバルト触媒などのコバルト系触媒；銅-クロマイト触媒、銅-クロム-亜鉛酸化物触媒などが挙げられる。変性ラ

ネーニッケル触媒などを用いる蒸留法、特開昭56-138129号公報および特開昭57-134427号公報に記載されているような抽出法などを適用することによつて相互に分離されるが、触媒成分の活性の劣化のおそれがより少なく触媒成分をより長期に亘つて循環使用し得る点から抽出法を採用するのが望ましい。抽出法は、例えば、一般式(1)で示されるホスホニウム塩としてジ(低級アルキル)アミノ基、式-SO₃Mまたは-COOM(Mは前記定員のとおりである)で示される基などを有する親水性のホスホニウム塩を使用し、かつ反応溶媒としてスルホラン、エチレンカーボネート、N,N-ジメチルホルムアミドなどの高い誘電率を有する有機溶媒を使用してブタジエンと水の反応を行なつたのち、得られた反応混合物をヘキサンなどの炭化水素を抽剤として用いた抽出操作に付することによつて行なわれ、オクタ-2,7-ジエン-1-オールなどの生成物が抽出成分として、触媒成分が抽吸成分としてそれぞれ得られる。このようにして蒸留法、抽出法などの方法によつて

ネーニッケル触媒における変性用の金属としてはクロム、レニウム、モリブデン、タングステン、チタン、鉄、マンガ、鉛などが例示される。また、担持触媒における担体としては、シリカ、アルミナ、ケイソウ土、活性炭などが挙げられる。

水素化反応は、水素化触媒を懸濁させた液相系で攪拌型反応器中または気泡塔型反応器中において行なうことが可能であり、また担持触媒を充填した塔型の反応器中において液相または気相で行なうこともできる。液相懸濁下に反応させる場合における水素化触媒の濃度は通常反応混合液に対して金属基準で0.01～10重量パーセントの範囲内であり、好ましくは0.1～5重量パーセントの範囲内である。水素化反応はバッチ法または連続法で実施可能である。採用する水素の圧力および反応温度は使用する水素化触媒の種類によつて異なり、一時的に決めることはできないが、例えばラネーニッケル、ラネーコバルト、担持パラジウムまたは担持ルテニウムを使用する場合には、望ましくは、それぞれ1～150気圧(絶対圧力)

および20～140℃の範囲内から選ばれる。また、水素化触媒として担持ニッケル、銅-クロマイトまたは銅-クロム-亜鉛酸化物を使用する場合には、望ましくは、それぞれ1～150気圧(絶対圧力)および100～300℃の範囲内から選ばれる。

水素化反応溶媒としては、原料または生成物にその機能を兼ねさせることができるが、他の溶剤を使用してもさしつかえない。この目的で使用する溶媒としてはヘキサン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素などの炭化水素類；メタノール、エタノール、ブタノール、デカノールなどのアルコール類；ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類などを挙げることができる。

水素化反応によつて得られた反応混合物からは、必要に応じて通常の操作によつて水素化触媒を除

る。

このようにして得られた反応混合物を、所望により尿素またはモレキュラーシーブスなどの分子ふるいで処理したのち、蒸留操作に付することにより、1-オクテンが高純度で得られる。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

参考例1

(ホスホニウム塩の合成)

攪拌器、二酸化炭素導入管およびパーシ管を備えたオートクレーブに、イオン交換水30ml、ジオキサン110ml、酢酸パラジウム0.1g、リチウムジフエニルホスフィノベンゼン-m-スルホネート35gおよびオクタ-2,7-ジエン-1-オール25gを仕込み、二酸化炭素で充分系内の雰囲気置換したのち二酸化炭素で5kg/cm²(ゲージ圧)まで加圧した。次いで、反応液の温度を60℃に昇温し約20時間反応させた。反応終了後、

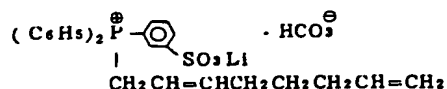
去したのち、蒸留精製を行うことにより高純度のn-オクタノールが取得される。

n-オクタノールから1-オクテンへの脱水反応は通常、脱水触媒の存在下に高められた温度で行われる。脱水触媒としては、硫酸、リン酸、硫酸水素ナトリウム、ホウ酸などの無機酸；γ-アルミナ、二酸化トリウム、タングステンオキサイド、塩化亜鉛、リン酸三カルシウムなどのルイス酸などが使用される。反応は、液相または気相で実施され、反応温度は通常150～500℃の範囲内、好ましくは250～450℃の範囲内から選ばれる。n-オクタノールの脱水で生成した1-オクテンは反応系中で内部オレフィンに異性化する場合があるので、その異性化を抑制することが1-オクテンを高回収率で取得するうえで望ましい。1-オクテンの異性化を抑制する方法としては、脱水反応時間を出来るだけ短くしかつ生成した1-オクテンを速やかに反応系外に留出させる方法、水酸化ナトリウムなどの塩基性物質で変性された脱水触媒を使用する方法などが挙げられ

減圧下に溶媒を留去し、得られた固体をエーテル100mlで洗浄した。洗浄された固体を室温で真空乾燥して35gの白色粉末を得た。

この白色粉末を高速度液体クロマトグラフィー〔溶離液：0.01mole/l⁻¹リン酸水溶液/メタノール=1/4、カラム：YMC-Pack AM312 ODS(株式会社山村化学研究所製)〕で分析したところ原料のホスフィン化合物の位置にピークは認められず、別の位置に単一のピークが認められた。このピークを与える化合物のC及びHについての元素分析ならびにP、S及びLiについての比色分析の結果に基づき、該化合物の実験式をC₂₇H₂₀O₆SPLiと決定した。また、得られた白色粉末に1N希硫酸を注ぎ、発生する炭酸ガスを手酸化バリウム法で定置した結果、白色粉末に含まれるリン原子と発生した炭酸ガスとのモル比は1対1であることが判明した。さらに、得られた白色粉末について¹H-および³¹P-NMRスペクトル分析ならびに赤外線吸収スペクトル分析を行なった。以上の分析結果より、得られた白色粉末は次の構

造式で示される化合物であると決定した。



なお、得られた化合物の ^1H -NMR スペクトル、赤外線吸収スペクトルおよび ^{31}P -NMR スペクトルのデータを以下に示す。

^1H -NMR スペクトル (CDCl_3 中、HMDS 基準、90 MHz, ppm)

δ 1.00~1.33 (m, 2H)
1.63~2.10 (m, 2H)
4.06 (d of d, $J=15$ and 6.9 Hz, 2H)
4.66~6.00 (m, 5H)
7.31~7.96 (m, 12H)
7.96~8.40 (m, 2H)

赤外線吸収スペクトル (KBr disk, cm^{-1})

690, 725, 755, 800, 970, 1040, 1110,
1210, 1230, 1400, 1440, 1485, 2940,
3410

^{31}P -NMR スペクトル (95% 重水素スルホラン水溶液中、

らびに ^1H -および ^{31}P -NMR スペクトル分析の結果から、得られた白色粉末は次の構造式で示される化合物であると決定した。



なお、該化合物の ^1H -NMR スペクトルのデータを以下に示す。

^1H -NMR スペクトル ($\text{DMSO}-d_6$ 中、HMDS 基準、90 MHz, ppm)

δ 4.54 (d of d, $J=15.6$ and 6.6 Hz, 2H)
5.13~6.03 (m, 3H)
7.53~8.03 (m, 15H)

参考例 3

(ホスホニウム塩の合成)

リチウムジフェニルホスフィンベンゼン-*m*-スルホネート 3.5 g の代わりにトリフェニルホスフィン 2.6 g を使用する以外は参考例 1 におけると同様の反応および処理操作を行なうことによつて 2.7 g の白色粉末を得た。高速液体クロマトグラフィー分析の結果、該白色粉末はトリフェニルホスフィンとは異なる単一の化合物であることが判

H_3PO_4 基準, ppm)

δ 21.55

参考例 2

(ホスホニウム塩の合成)

攪拌器、二酸化炭素導入口、サンプリング口、仕込み口およびガスバージ口を備えたオートクレーブ中に、85 重量パーセントのテトラヒドロフラン水溶液 100 g、酢酸パラジウム 50 mg およびトリフェニルホスフィン 3.16 g を仕込み、二酸化炭素で 5 kg/cm² (ゲージ圧) の圧力をかけ、30 分間攪拌した。次いで、3.5 g のアリルアルコールをフィードし、オートクレーブを 60℃ に加温して 4 時間反応させた。反応終了後、溶液を減圧下に留去し、固体を得た。得られた固体をエーテル 100 ml で洗浄したのち、真空乾燥することにより白色粉末を 2.9 g 得た。これを参考例 1 と同一の条件で高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、トリフェニルホスフィンのピークは認められず、別の位置に単一のピークが認められた。元素分析、比色分析、炭酸ガスの定量分析な

明した。さらに元素分析、比色分析、炭酸ガスの定量分析ならびに ^1H -および ^{31}P -NMR スペクトル分析の結果から、該化合物の構造式を次のとおり決定した。



なお、該化合物の ^1H -NMR スペクトルのデータを以下に示す。

^1H -NMR スペクトル (CDCl_3 中、HMDS 基準、90 MHz, ppm)

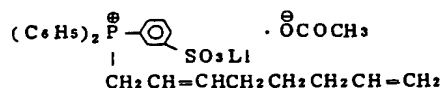
δ 1.05~1.48 (m, 2H)
1.63~2.08 (m, 4H)
4.05 (d of d, $J=15$ and 6 Hz, 2H)
4.63~5.91 (m, 5H)
7.32~7.93 (m, 15H)

参考例 4

(ホスホニウム塩の合成)

攪拌装置、冷却器および温度計を備えた内容 300 ml の三口フラスコに酢酸パラジウム 6.9 mg (0.031 ミリモル)、リチウムジフェニルホスフィンベンゼン-*m*-スルホネート 4.66 g (0.013

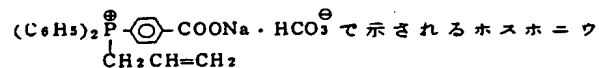
メル)、1-アセトキシ-2,7-オクタジエン 3.5 g (0.021 モル) および酢酸 13.7 g を窒素ガス雰囲気下に仕込み、加熱還流下で4時間反応させた。反応終了後、酢酸をエバポレーターを用いて減圧留去し、残渣をエーテルで洗浄した。得られた固体を乾燥したところ 7.15 g の粉末が得られた。高速液体クロマトグラフィー分析の結果、該粉末は原料として使用したホスフィン化合物とは異なる単一の化合物であることが判明した。さらに元素分析、比色分析、赤外線吸収スペクトル分析ならびに ^1H -および ^{31}P -NMR スペクトル分析の結果から、生成物の構造式を次のとおり決定した。



生成物についての ^{31}P -NMR スペクトル、 ^1H -NMR スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルのデータを以下に示す。

^{31}P -NMR スペクトル (95 重量 % スルホラン水溶液)

ギシレート 3.28 g およびアリルアルコール 11.7 g を仕込み、二酸化炭素で充分系内の雰囲気置換したのち二酸化炭素で 7 kg/cm² (ゲージ圧) で加圧した。次いで、混合液を 80℃ で 24 時間撹拌した。反応終了後、反応混合液を減圧下に収縮し、得られた固体をエーテル 100 ml で洗浄した。洗浄された固体を室温で真空乾燥することにより 4.1 g の白色粉末として、式



ム塩を得た。

参考例 6

(ホスホニウム塩の合成)

参考例 3 で得られたホスホニウム塩の 5 g をメタノール/水 (体積比: 50/50) 混合溶媒 200 ml に溶解し、水酸化バリウム 8 水和物 3.6 g を加えて室温で 24 時間撹拌した。不溶性の塩をろ別し、ろ液からメタノールおよび水を留去することにより固体を得た。得られた固体を室温で真空乾燥することにより、式

: δ 21 ppm

^1H -NMR スペクトル (CDCl_3 , HMDs 基準, ppm)

δ 1.06~1.40 (m, 2H)

1.60~2.20 (m, 4H)

1.95 (s, 3H)

4.09 (d of d, $J=15.2$ and 7.2Hz , 2H)

4.66~5.93 (m, 5H)

7.46~7.83 (m, 2H)

8.08~8.37 (m, 2H)

赤外線吸収スペクトル (KBr-Disk, cm^{-1})

665, 690, 720 (シス-オレフィン),

750, 800, 995 (トランス-オレフィン),

1030, 1100, 1200 ($-\text{SO}_3\text{Li}$), 1400,

1570, 1710 ($\text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$), 2850, 3010

参考例 5

(ホスホニウム塩の合成)

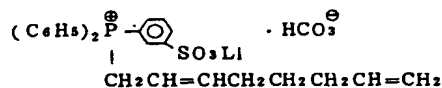
撹拌器、二酸化炭素導入口およびパージ管を備えたオートクレーブに、イオン交換水 50 ml、ジオキサン 100 ml、酢酸パラジウム 0.1 g、ナトリウムジフェニルホスフィノベンゼン-p-カル

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^{\oplus}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{OH}^{\ominus}$ で示されるホスホニウム塩を 4.2 g 得た。

参考例 7

(オクタ-2,7-ジエン-1-オール製造)

電磁式撹拌機、二酸化炭素導入口、サンプリング口、仕込み口、パージ口および温度コントローラーを備えた内容 300 ml のステンレス製オートクレーブ中に窒素ガス雰囲気下で、トリス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム 0.31 g (0.3 ミリモル)、式



で示されるホスホニウム塩 6.2 g (12 ミリモル)、窒素ガスを用いて充分に脱気したスルホラン 66 g、水 68 g およびトリエチルアミン 16.5 g を仕込んだ。次いで系内を二酸化炭素雰囲気としたのち、5 kg/cm² (ゲージ圧) に二酸化炭素で加圧し 30 分間撹拌した。系内の二酸化炭素分圧を 5 kg/cm² (ゲージ圧) に保ちながら系内温度を 75

てに昇温後、ブタジエン40 mlを一気に圧入して反応を開始させた。反応開始後、少量のサンプルを一定時間毎に取り出しガスクロマトグラフィーで分析した結果、誘導期間を伴うことなく反応が進行していることが確認された。これらの分析結果を第1表に示す。

第 1 表

反 応 時 間 (hr)	1	1.5	2	3
オクタ-2,7-ジエン-1-オール [mmole]	65.3	124.0	143.0	167.0
オクタ-1,7-ジエン-3-オール [mmole]	3.3	6.8	7.5	8.9
合 計 [mmole]	68.6	130.8	150.5	175.9

また、3時間反応させた後の反応混合液を分析したところ、ホスフィンオキシドの生成は全く認められず、またパラジウム触媒はメタル化することなく均一に溶解していた。

得られた反応混合液をオートクレーブから取り出し、500 mlの分液ロートに移したのち150 mlのn-ヘキサンを用いて抽出した。取り出した

得られた反応混合液をオートクレーブから取り出し、500 mlの分液ロートに移したのち150 mlのn-ヘキサンを用いて抽出した。取り出したn-ヘキサン層からエバポレーターによりn-ヘキサンを蒸発除去し、1.9 gの凝縮液を得た。この凝縮液を10 mmHg (絶対圧力)の減圧下に蒸留することによつて16.3 gのオクタ-2,7-ジエン-1-オール (b.p. 85℃/10 mmHg)と0.5 gのオクタ-1,7-ジエン-3-オール (b.p. 68℃/10 mmHg)を得た。

参考例9～11

(オクタ-2,7-ジエン-1-オールの製造)

ホスホニウム塩として第3表に示すホスホニウム塩のそれぞれ12ミリモルを使用する以外は参考例5におけると同様にして反応および分析を行なった。得られた分析結果を第3表に示す。

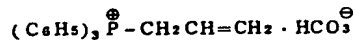
以下余白

n-ヘキサン層からエバポレーターによりn-ヘキサンを蒸発除去し、20.9 gの凝縮液を得た。この凝縮液を10 mmHg (絶対圧力)の減圧下に蒸留することによつて19.9 gのオクタ-2,7-ジエン-1-オール (b.p. 85℃/10 mmHg)と1.0 gのオクタ-1,7-ジエン-3-オール (b.p. 68℃/10 mmHg)を得た。

参考例8

(オクタ-2,7-ジエン-1-オールの製造)

ホスホニウム塩として式



で示されるホスホニウム塩を4.37 g (12ミリモル)使用する以外は参考例7におけると同様にして反応および分析を行なった。得られた結果を第2表に示す。

第 2 表

反 応 時 間 (hr)	1	1.5	2	3
オクタ-2,7-ジエン-1-オール [mmole]	63.0	119.6	139.3	162.1
オクタ-1,7-ジエン-3-オール [mmole]	4.0	7.6	8.9	10.4
合 計 [mmole]	67.0	127.2	148.2	172.5

第 3 表

参 考 例	9	10	11
ホスホニウム塩	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{HCO}_3^-$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{HCO}_3^-$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{HCO}_3^-$
NODは生成したIODの割合 (%)	NOD IOD	NOD IOD	NOD IOD
1	63.3	60.7	62.0
2	120.0	133.0	120.3
3	139.5	155.3	138.8
反応時間 (hr)	4.2	3.1	3.8

(注) 表中、NODは「オクタ-2,7-ジエン-1-オール」の略称であり、IODは「オクタ-1,7-ジエン-3-オール」の略称である。

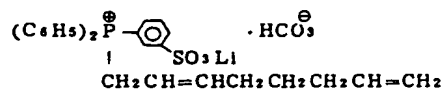
このようにして得られた反応混合液をそれぞれ次に示す操作に付することにより、生成物であるオクタ-2,7-ジエン-1-オールとオクタ-1,7-ジエン-3-オールを単離した。それぞれの反応混合液をオートクレーブから取り出し、500 mlの分液ロートに移したのち150 mlのn-ヘキサンを用いて抽出した。取り出したn-ヘキサン層からエバポレーターにより、n-ヘキサンを蒸発除去し、16.7g~19.5gの凝縮液を得た。この凝縮液を10 mmHg（絶対圧力）の減圧下に蒸留することによつてそれぞれ生成物であるオクタ-2,7-ジエン-1-オール（b.p. 85℃/10 mmHg）とオクタ-1,7-ジエン-3-オール（b.p. 68℃/10 mmHg）を単離した。すなわち、参考例9では13.6gのオクタ-2,7-ジエン-1-オールと0.88gのオクタ-1,7-ジエン-3-オールが得られ、参考例10では18.5gのオクタ-2,7-ジエン-1-オールと0.95gのオクタ-1,7-ジエン-3-オールが得られ、また参考例11では15.6gのオクタ-2,7-ジエン-1-オール

と0.88gのオクタ-1,7-ジエン-3-オールが得られた。

参考例12

（オクタ-2,7-ジエン-1-オールの製造）

参考例7において用いたものと同じ反応装置に、二酸化炭素雰囲気下で酢酸パラジウム67.5mg（0.3ミリモル）、式



で示されるホスホニウム塩6.2g（12ミリモル）、スルホラン66g、水68gおよびギ酸50mgを入れ、40℃で1時間攪拌した。次いでトリエチルアミン16.5gを仕込んだのち、二酸化炭素で系内を5 kg/cm²（ゲージ圧）に保ちながら60℃で30分間攪拌した。系内を75℃に昇温し、ブタジエン40mlを一括導入したところ直ちに反応が始まった。3時間反応させたのち、反応混合液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、オクタ-2,7-ジエン-1-オールが172ミリモル、

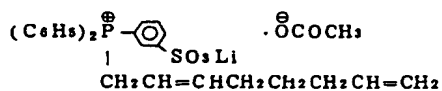
オクタ-1,7-ジエン-3-オールが10.6ミリモル生成していることが判明した。またホスフィンオキシドの生成は認められなかった。

このようにして得られた反応混合液をオートクレーブから取り出し、500 mlの分液ロートに移したのち、150 mlのn-ヘキサンを用いて抽出した。取り出したn-ヘキサン層からエバポレーターによりn-ヘキサンを蒸発除去し、21.8gの凝縮液を得た。この凝縮液を10 mmHg（絶対圧力）の減圧下に蒸留することによつて20.5gのオクタ-2,7-ジエン-1-オール（b.p. 85℃/10 mmHg）と1.3gのオクタ-1,7-ジエン-3-オール（b.p. 68℃/10 mmHg）を得た。

参考例13

（オクタ-2,7-ジエン-1-オールの製造）

ホスホニウム塩として式



で示されるホスホニウム塩12ミリモルを使用す

る以外は参考例7におけると同様にして反応および分析を行なった。その結果、オクタ-2,7-ジエン-1-オールが165ミリモル、オクタ-1,7-ジエン-3-オールが10ミリモル生成していることが判明した。

得られた反応混合液をオートクレーブから取り出し、500 mlの分液ロートに移したのち150 mlのn-ヘキサンを用いて抽出した。取り出したn-ヘキサン層からエバポレーターによりn-ヘキサンを蒸発除去し、19.3gの凝縮液を得た。この凝縮液を10 mmHg（絶対圧力）の減圧下に蒸留することによつて18.3gのオクタ-2,7-ジエン-1-オール（b.p. 85℃/10 mmHg）と1.0gのオクタ-1,7-ジエン-3-オール（b.p. 68℃/10 mmHg）を得た。

参考例14

（オクタ-2,7-ジエン-1-オールの製造）

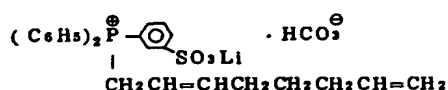
次のような反応装置および抽出装置を用いて合成30回のくり返し実験を行なった。

（反応装置） 温度計、攪拌装置、ブタジエン定

量フィードポンプ、二酸化炭素導入口、液フィード口および液抜き取り口を備えた内容300mlのステンレス製オートクレーブを反応装置として用いた。

(抽出装置) 温度計、攪拌装置、ガス導入口、n-ヘキサンフィード口および液の圧送口を備えた内容800mlの耐圧ガラス製オートクレーブを抽出装置として用いた。この抽出装置は前記反応装置と直結されている。

(実験方法) 反応装置にスルホラン4.1g、蒸留水4.5g、トリエチルアミン1.4g、トリスジベンジリデンアセトンパラジウム0.2mg〔2ミリモル/l(仕込み反応液)の濃度に相当する〕および式



で示されるホスホニウム塩4.1gを仕込み、系内を二酸化炭素で充分置換したのち、攪拌下に内温が70℃となるまで加温し、二酸化炭素を内圧が

8kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入した。600rpmの速度で攪拌しながら、ブタジエンを液体の状態で1.1ml仕込み、さらにその後6.4ml/hrの速度で連続的に導入しながら75℃で60分間反応させた。60分間の反応後ブタジエンの導入を停止し、反応混合液を冷却しながら抽出装置に圧力差を利用して送った。次いで抽出装置内を二酸化炭素で3kg/cm²(ゲージ圧)まで加圧したのち、40℃でn-ヘキサン50mlを加えた。15分間攪拌したのち、15分間静置して生成物のn-ヘキサンによる抽出を行なった。上層(n-ヘキサン層)を圧力差を利用して系外に取り出した。残液に再びn-ヘキサン50mlを仕込み、同様に抽出して上層を系外に取り出した。得られたn-ヘキサン層を合せたものについて、反応生成物およびスルホランをそれぞれガスクロマトグラフィーによつて、水をカールフィッシャー法によつて、トリエチルアミンを滴定法によつて、パラジウムおよびリン(いずれも原子換算)をそれぞれ原子吸光法および比色定量法によつてそれぞれ定量分

析した。抽液触媒液については反応で消費された量の水ならびにn-ヘキサン層に溶出した量の水、トリエチルアミンおよびスルホランを追加したのち再び反応装置に圧力差を利用して送った。この触媒液を用いて反応、抽出および触媒循環の工程からなる一連の操作を合計30回繰り返して実施した。なお、本繰り返し実験を過ぎてパラジウム成分およびリン成分の新らたな追加は行なわなかった。繰り返し回数と反応成績、ならびにパラジウム成分およびリン成分のn-ヘキサン層中への溶出量との関係を第4表に示す。第4表より触媒活性が長期に亘つて保持されることが判る。

第 4 表

繰り返し 回数	オクタジエノール(注1) 生成量 NOD/IOD (ミリモル) モル比(注2)		n-ヘキサン層中の触媒 成分の濃度(ppm)	
			Pd	P
5	7.1	95/5	0.6	0.07
10	7.1	95/5	0.6	0.06
15	7.0	95/5	0.5	0.06
20	7.0	95/5	0.5	0.05
25	7.0	95/5	0.5	0.05
30	7.0	95/5	0.5	0.05

(注1) オクタジエノール以外の生成物としては1,3,7-オクタトリエンおよびジオクタジエニルエーテルが挙げられ、前者の生成量は1.2~1.3ミリモルであり、後者の生成量は0.4~0.6ミリモルであつた。

(注2) NODは「オクタ-2,7-ジエン-1-オール」の略称であり、またIODは「オクタ-1,7-ジエン-3-オール」の略称である。

得られた抽出液を合せて蒸留し、100mmHg(絶対圧力)における137~138℃の留分として純収99.9%のオクタ-2,7-ジエン-1-オールを238g得た。

参考例15

(オクタ-2,7-ジエン-1-オールの製造)

参考例14における30回の繰り返し実験の後、得られた抽液触媒液を空気に接触するような開放系で24時間、室温下に攪拌した。ホスフィンオキシドの生成は認められなかった。この触媒液を用いて参考例14に従つて31回目のくり返し実験を行なった。オクタジエノールの生成量は70ミリモルであり、またオクタ-2,7-ジエン-1-

オールとオクタ-1,7-ジエン-3-オールとのモル比は95対5であつた。

得られた反応混合液をオートクレープから取り出し、300 mlの分液ロートに移したのち70 mlのn-ヘキサンを用いて抽出した。取り出したn-ヘキサン層からエバポレーターを用いてn-ヘキサンを蒸発除去し、8.3 gの収縮液を得た。この収縮液を10 mm Hgの減圧下に蒸留することによつて8.0 gのオクタ-2,7-ジエン-1-オール (b. p. 85°C/10 mm Hg) と0.3 gのオクタ-1,7-ジエン-3-オール (b. p. 68°C/10 mm Hg) を得た。

以下余白

率は100%であり、n-オクタノールが選択率100%で生成していた。得られた反応混合物をオートクレープからぬきとりニッケル-ケイソウ土触媒をろ過により除去し、常圧蒸留により純度99.9%のn-オクタノールを3.6 g得た (b. p. 190~198°C)。

(1-オクテンの製造)

リン酸三カルシウム $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ 1.9 gおよび水酸化ナトリウム 0.07 gをメタノール 200 ml中で1時間加熱還流下に処理したのち、メタノールを留去し、得られた残渣を真空乾燥させた。このようにして調製された脱水触媒1 gをn-オクタノール 3.6 gとともに内容100 mlのオートクレープ中に仕込み、窒素ガス雰囲気下に420°Cで1.5時間反応させた。反応終了後、冷却し、反応混合液をガスクロマトグラフィーで分析したところ1-オクテンが2.8 g生成しており、1-オクテンへの選択率は94%であつた。この反応混合物を精留した結果、沸点121~122°Cの留分として純度99.6%の1-オクテンを2.2 g得た。

実施例 1

(オクタ-2,7-ジエン-1-オールの製造)

参考例14におけると同様にして純度99.9%のオクタ-2,7-ジエン-1-オールを23.5 g得た。

(n-オクタノールの製造)

温度計、電磁攪拌装置、液フィードポンプ、水素ガス導入口、オフガス調節バルブおよび液抜き取り口を備えた内容100 mlのステンレス製オートクレープにニッケル-ケイソウ土触媒 (日産ガードラ-社製 G-69; Ni 含量: 52 wt%) 0.3 gおよび2-エテルヘキサノール (溶媒) 20 gを仕込み、水素で系内を充分に置換したのち、系内を水素で9 kg/cm² (ゲージ圧) に保つた。内温を150°Cに昇温した後攪拌しながら、オクタ-2,7-ジエン-1-オールを7 g/hrの速度で5時間導入した。導入終了後さらに10分間反応を継続させた。オートクレープを冷却した後、反応混合液を取り出し、ガスクロマトグラフィーで分析した。オクタ-2,7-ジエン-1-オールの収化

実施例 2

(オクタ-2,7-ジエン-1-オールの製造)

参考例14におけると同様にして純度99.9%のオクタ-2,7-ジエン-1-オールを23.2 g得た。

(n-オクタノールの製造)

実施例1における水素化反応で用いたものと同一の反応装置にラネ-ニッケル触媒 (川研ファイネミカル社製 NDT-65; 水分含有率: 50 wt%) 0.3 gおよび2-エテルヘキサノール 20 gを仕込み、水素圧力を9 kg/cm² (ゲージ圧)、内温を80°Cにそれぞれ保ちながらオクタ-2,7-ジエン-1-オールを7 g/hrの速度で5時間導入した。導入終了後さらに10分間反応を継続させた。オートクレープを冷却した後、反応混合液を取り出し、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、オクタ-2,7-ジエン-1-オールの収化率は100%であり、n-オクタノールへの選択率は100%であつた。

(1-オクテンの製造)

アルミナ(ノートン社製; 直径3mm, 長さ3mmの円筒状)の20mlをU字管(内径: 2mm)に充填した。アルミナ充填層の温度を360℃に維持しながら、ガス化したn-オクタノールをその接触時間が13秒となるように窒素ガスをキャリアー(窒素ガス濃度: 50モル%)として用いて常圧下で流通させ、流出したガスをドライアイス-アセトン浴中で凝縮させた。得られた凝縮液をガスクロマトグラフィーで分析した結果、n-オクタノールの収率は16%であり、1-オクテンへの選択率は89%であった。

実施例3~6

(オクタ-2,7-ジエン-1-オール製造)

参考例14におけると同様にして純度99.9%のオクタ-2,7-ジエン-1-オールを238g得た。

(n-オクタノールの製造)

第5表に示す触媒、溶媒、反応温度および水素圧力を採用する以外は実施例1におけるn-オクタノールの製造操作と同様にして、上記のオクタ

-2,7-ジエン-1-オールの35gずつを用いての水素化反応および反応混合液の分析を行った。なお、触媒は触媒金属が0.3gとなるような量で使用した。また、溶媒の使用量は20gであった。

第 5 表

実施例	3	4	5	6
触 媒	Mo-Ni ⁽¹⁾	Re-Ni ⁽²⁾	Ru/C ⁽⁸⁾	Pd/C ⁽⁶⁾
溶 媒	n-オクタノール	n-ブタノール	n-オクタノール	ヘキサン
水素圧 (kg/cm ² G)	9	20	50	50
反応温度(℃)	100	100	120	80
n-オクタノール の収率(%) ⁽⁵⁾	99以上	99以上	99以上	99以上

注(1) 3% Mo-47% Ni-50% Alの合金を常法に従って炭化し調製した触媒。

(2) 2.5% Re-47.5% Ni-50% Alの合金を常法に従って炭化し調製した触媒。

(8) 市販品(日本エンゲルハルト社製)。
Ru 5wt%担持。

(6) 市販品(日本エンゲルハルト社製)。
Pd 2wt%担持。

(5) ガスクロマトグラフィーによる分析値に基づく収率。

比較参考例1

(オクタ-2,7-ジエン-1-オール製造)

参考例7において用いたものと同じ反応器に95g(1.0mol)のホルム水溶液7.00g、イオン交換水63.0g、トリエチルアミン16.5g、酢酸パラジウム0.067gおよびリテウムジフェニルホスフィンベンゼン-m-スルホネート4.22gを仕込み、反応系を室温で二酸化炭素の雰囲気〔二酸化炭素の分圧: 5kg/cm²(ゲージ圧)〕とした。次いで、温度を75℃にセットし、ブタジエン40mlを仕込んで反応を開始させた。反応開始後、反応混合液中の生成物をガスクロマトグラフィーで経時的に分析したところ、約1時間の誘導期があるのが認められた。また、3時間の反応後、反応混合液を高速度液体クロマトグラフィーで分析したところ、保持時間4.0分にホスフィンオキシド $\left[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}\right]$ のピークが観察された。なお、生成物の定量分析結果を第6表に示す。

第 6 表

反 応 時 間 (hr)	1	1.5	2	3
オクタ-2,7-ジエン-1-オール [mmol]	0.0	25.4	88.6	120.5
オクタ-1,7-ジエン-3-オール [mmol]	0.2	8.8	10.0	12.1
合 計 [mmol]	0.2	34.2	98.6	132.6

比較参考例2

(オクタ-2,7-ジエン-1-オール製造)

参考例7において用いたものと同じ反応器に、水20g、n-ブタノール80g、テトラメチルホスフィンパラジウム0.34g、トリフェニルホスフィン3.1gおよびブタジエン40mlを仕込み、5kg/cm²(ゲージ圧)に炭酸ガスで加圧した。反応混合液を撹拌しながら75℃に昇温したのち、3時間反応させた。

反応終了後、反応混合液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、オクタ-2,7-ジエン-1-オールおよびオクタ-1,7-ジエン-3-オールの生成はほとんど認められなかった。このよ

うに、ホスフィン化合物を高い濃度で使用すると反応速度が極端に低いことが判る。

比較参考例 3

(トリフェニルホスフィン存在下におけるパラジウム化合物の安定性確認試験)

テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム 0.23g およびトリフェニルホスフィン 1.31g をスルホラン 100 ml に溶解した。得られたスルホラン溶液を空気と接触し得るような開放系において室温下で 24 時間撹拌したところ、ホスフィンオキシドが 1.33g 生成し、またパラジウム金属の析出が多量に認められた。

〔発明の効果〕

本発明によれば、上記の実施例から明らかなとおり、ブタジエンと水とを反応させるに際して反応の誘導期を伴うことなく、かつ触媒毒であることが知られているホスフィンオキシドを生ぜしめることなく、合成中間体であるオクタ-2,7-ジエン-1-オールを高い選択率で得ることができる。また、該反応において触媒の安定性を高める

ためにそれを構成するホスホニウム塩をパラジウム化合物に対して大過剰に使用した場合においても、オクタ-2,7-ジエン-1-オールが高い反応速度で得られる。従つて、本発明によれば、上記のように有利に製造されたオクタ-2,7-ジエン-1-オールを合成中間体として経由することによつて、ノ-オクタノールおよび1-オクテンから選ばれるオクタン誘導体を工業的に有利に製造することができる。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅